

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tetsuo OKUYAMA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: AIR BATTERY

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY  
Japan

APPLICATION NUMBER  
2003-089697


MONTH/DAY/YEAR  
March 28, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Marvin J. Spivak  
Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

Customer Number  
**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月 2 8 日  
Date of Application:

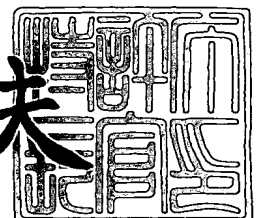
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 8 9 6 9 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 8 9 6 9 7 ]

出      願      人            株 式 会 社 東 芝  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



**【書類名】** 特許願

**【整理番号】** 13B0311031

**【あて先】** 特許庁長官殿

**【国際特許分類】** H01M 10/34

**【発明の名称】** 空気電池

**【請求項の数】** 5

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

**【氏名】** 奥山 哲生

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

**【氏名】** 久保木 貴志

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

**【氏名】** 大崎 隆久

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

**【氏名】** 高見 則雄

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000003078

**【氏名又は名称】** 株式会社 東芝

**【代理人】****【識別番号】** 100083161**【弁理士】****【氏名又は名称】** 外川 英明**【電話番号】** (03)3457-2512**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 010261**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空気電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素を活物質とし炭素物質からなるガス拡散正極と、この正極に隣接し電解質を含むセパレータと、前記正極と対向し前記セパレータを介して設けられ、アルカリ金属、アルカリ土類金属のイオンを放出する炭素物質又は金属化合物から選ばれる材料を主とする負極と、前記正極、前記セパレータ、及び前記負極を内部に収納し且つ空気取り入れ孔を有する電池容器を備えた空気電池において、前記空気取り入れ孔は、多孔性フィルム、不織布或いは織布のいずれかからなる空隙保持部材、及びこの空隙保持部材に積層され酸素透過係数が  $1 \times 10^{-14} \text{mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$  以下の高分子のバリア膜との積層膜で封止されたことを特徴とする空気電池。

【請求項 2】

前記空気電池の連続放電時における電池容器内の圧力が大気圧より  $0.1 \sim 80 \text{ kPa}$  低くしたことを特徴とする請求項 1 記載の空気電池。

【請求項 3】

前記空気電池のバリア膜より内側の空隙率を  $5 \sim 40\%$  とすることを特徴とする請求項 1 記載の空気電池。

【請求項 4】

前記空気電池の電池容器をアルミニウムラミネートの包材で形成し、包材の内面に前記バリア膜端部を接着剤による接着、圧着或いは融着により接続し、更に包材のヤング率と厚さが (1) 式を満足することを特徴とする請求項 1 記載の空気電池。

$$\text{ヤング率 (MPa)} \times \text{厚さ (m)} < 10^2 \quad (1)$$

【請求項 5】

前記高分子膜が厚さ  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  の疎水性のポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリフェニレンスルフィドのいずれかを主成分とすることを特徴とする請求項 1 記載の空気電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素を正極活物質として利用する空気電池に係り、特に電解質に非水電解質を利用する空気電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、携帯電話や電子メール端末などの携帯型情報機器の市場は急速に拡大しつつあり、これらの機器の小型軽量化が進むにつれて、電源にも小型かつ軽量であることが求められるようになった。現在これらの携帯機器には主として高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が使用されているが、さらに高容量化が求められている。

## 【0003】

空気中の酸素を正極活物質に用いる空気電池は、活物質を電池に内蔵する必要がないため、高容量化が期待できる。負極活物質に金属リチウム、正極活物質に酸素を用いるリチウム二次電池として、（非特許文献1）には、以下に説明するような構成を有する空気リチウム二次電池が開示されている。

## 【0004】

ここに開示される空気リチウム二次電池は、コバルトを含有するアセチレンブラックからなる触媒層と、ポリアクリルニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び $\text{LiPF}_6$  からなるポリマー電解質フィルムとをニッケル網もしくはアルミニウム網に圧着させたものからなる正極と、リチウム箔からなる負極と、前記正極と前記負極の間に介装されたポリマー電解質膜と、前記正極上に積層された酸素透過膜とを有し、この4層積層物をラミネート製袋に封入した構造を有するものである。

## 【0005】

この空気リチウム二次電池においては、正極と負極とを粘度の高いポリマー電解質膜により密着させることにより、正極炭素の重量あたり $1600\text{mAh/g}$ の容量を示し、リチウムイオン二次電池の一般的な正極活物質であるコバルト酸

リチウムが 160 mAh/g の容量を示すのに対してある程度大きな容量を得ている。

#### 【0006】

空気リチウム電池の正極活物質は空気中の酸素であり、コバルトを有するアセチレンブラックは酸素をイオン化する触媒であるため、理論的には正極炭素の重量当りの放電容量は非常に大きいことを期待されるものの、実際にはコバルト酸リチウムの 10 倍程度と制限されている。実用電池では重量容量密度より体積容量密度が重視されるため、比重の軽い炭素材から正極触媒とする空気リチウム電池とコバルト酸リチウムを正極とする二次電池との体積容量密度の差は更に小さい。

#### 【0007】

しかし、この方法では上述した 4 層積層物をラミネート製袋に封入し正極と負極はポリプロピレンブロック基板ごとニッケルワイヤーで固縛しているだけで密着性にはむらが生じやすいという欠点がある。密着性が低下した場合、出力特性は大きく低下するという問題が生じる。

#### 【0008】

##### 【非特許文献 1】

J. Electrochem. Soc.、Vol. 143、No. 1、1-5  
(1996)、1996 年 1 月発行

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来の非水電解質系空気電池では、酸素を正極活物質に使用する空気電池、特に負極にリチウムを用いる電池では、その優れた高容量特性を実現するため電池反応を生じている期間を通じて正極と負極の密着性が不十分であり出力特性が低下し長時間の使用に耐えにくいという問題があった。

#### 【0010】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたもので、正極と負極の密着性を向上させ、大気中で長期間使用が可能な空気電池を提供することを課題とする。

#### 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、請求項1の空気電池は、酸素を活性物質とし炭素物質からなるガス拡散正極と、この正極に隣接し電解質を含むセパレータと、前記正極と対向し前記セパレータを介して設けられ、アルカリ金属、アルカリ土類金属のイオンを放出する炭素物質又は金属化合物から選ばれる材料を主とする負極と、前記正極、前記セパレータ、及び前記負極を内部に収納し且つ空気取り入れ孔を有する電池容器を備えた空気電池において、前記空気取り入れ孔は、多孔性フィルム、不織布或いは織布のいずれかからなる空隙保持部材、及びこの空隙保持部材に積層され酸素透過係数が $1 \times 10^{-14} \text{mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下の高分子のバリア膜との積層膜で封止されたことを特徴とする。

## 【0012】

請求項2の空気電池は、請求項1において、前記空気電池の連続放電時における電池容器内の圧力が大気圧より0.1～80 kPa低くしたことを特徴とする。

## 【0013】

請求項3の空気電池は、請求項1において、前記空気電池のバリア膜より内側の空隙率を5～40%とすることを特徴とする。

## 【0014】

請求項4の空気電池は、請求項1において、前記空気電池の電池容器をアルミニウムラミネートの包材で形成し、包材の内面に前記バリア膜端部を接着剤による接着、圧着或いは融着により接続し、更に包材のヤング率と厚さが(1)式を満足することを特徴とする請求項1記載の空気電池。

## 【0015】

$$\text{ヤング率 (MPa)} \times \text{厚さ (m)} < 10^2 \quad \dots \quad (1)$$

請求項5の空気電池は、請求項1において、前記高分子膜が厚さ1～100  $\mu\text{m}$ の疎水性のポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリフェニレンスルフィドのいずれかを主成分とすることを特徴とする。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

リチウム箔などのアルカリ金属やアルカリ土類金属の合金を負極とする非水電



解質系空気電池においては、負極表面から順次電池反応により合金が消費されていくため、セパレーターを介して正極と負極との十分な密着性を確保することは困難で、正極・セパレーター・負極などの電極群の外部から機械的に圧力をかける必要性があった。

#### 【0017】

(非特許文献1)に開示されるように空気電池は正極単位面積当りの電流密度が低いために、実用化のためには正極面積の大面积化が必須となる。

#### 【0018】

本発明は、すなわち、本発明は電池の電極群側に空隙を設け、電池容器の空気孔と電極群との間に上記した無孔性高分子膜からなるバリア膜を設けることにより、電池電極群側の気圧が連続放電時に大気圧よりも低くなることを発見したことに基づくものである。

#### 【0019】

正極と負極からなる電極群の密着性を保つためには、外部応力として0.1～80kPa加えることが好適である。外部応力が0.1kPa以下であると正極と負極の密着が不十分である。80kPa以上の応力を加えると正極と負極との間のセパレーターが部分的に薄くなり内部短絡する恐れがある。酸素透過係数が $1 \times 10^{-14} \text{mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ より小さい無孔性高分子膜からなるバリア膜を用いることにより、この電極群側の気圧の低下は放電開始と共に徐々に進行し、正極と負極との十分な密着性を確保するに必用な電池容器内の電極群部の気圧を連続放電時に大気圧より0.1～80kPa低くすることが可能であることを見出した。

#### 【0020】

また、バリア膜より内側の空隙率を5～40%とすることが電極群部の気圧を維持するのに好適である。空隙率が5%以下であると、電極群部の気圧が変動し易い。また、空隙率が40%以上であると電極群部の気圧が大気圧より0.1～80kPa低い範囲に低下するのに時間がかかり、電池性能が低下する。この電極群部の空隙が大気圧により縮壊しないよう維持する必用がある。このためには無孔性高分子膜からなるバリア膜の電極群側に多孔性フィルム、不織布或いは織

布のいずれかからなる空隙保持部材を設置することが有効である。勿論、これらの空隙保持部材の替りに微粒子状のスペーサを用いても良い。この多孔性フィルム、不織布或いは織布のいずれかからなる空隙保持部材を電池容器の空気孔と無孔性高分子膜からなるバリア膜との間にも設置することにより、酸素透過係数が小さい無孔性高分子膜からなるバリア膜の全面を酸素拡散膜として有効に利用できる。

#### 【0021】

また、空気電池の電池容器をアルミニウムラミネートの包材で形成し、包材の内面に前記バリア膜端部を接着剤による接着、圧着或いは融着により接続することにより、容易にバリア膜付の空気電池を作製できることを見出した。この時、包材のヤング率と厚さが(1)式を満足することにより、正極と負極からなる電極群の密着性を保持することを見出した。

#### 【0022】

$$\text{ヤング率 (MPa)} \times \text{厚さ (m)} < 10^2 \quad (1)$$

ヤング率×厚さが $10^2$ より大きいと包材の変形が不十分となり電極群の密着性が低下する。

#### 【0023】

また、本発明の非水電解質系の空気電池は負極に金属イオンを吸収・放出する能力を有するものを使用することで、二次電池にすることができる。

#### 【0024】

以下、本発明の空気電池の一例として、図1～図4に示す斜視図および断面図を参照して、詳細に本発明を説明する。

#### 【0025】

図1で、ラミネートフィルムからなる電池容器1には、空気孔9が設けられ、空気孔を設けたケース面と対向して空気の電池内部の拡散層とバリア膜の保護層を兼ねる疎水性の熱可塑性樹脂からなる微多孔膜2'が設けられている。この微多孔膜2'の内面に疎水性の熱可塑性樹脂からなるバリア膜3が設けられ、更にバリア膜の内面に同じく疎水性の熱可塑性樹脂からなる微多孔膜2''が、選択背酸素透過膜3の保護層及び電池内部でのガス拡散層として設けられている。

## 【0026】

図1および図2ではこれら3層の膜（以下バリア膜群と呼ぶ）がその端部でラミネートフィルムからなる電池容器内面の融着層と熱融着により接着され、正極集電体4とガス拡散正極5とセパレータ6と負極活物質層7と負極集電体8とからなる電極群（以下電極群と呼ぶ）と大気の直接的な接触を遮蔽している。

## 【0027】

また、図3および図4ではバリア膜群と電池容器1を接着するのではなく、電池容器1の内部で電極群を包み込むように選択性透過膜群の端部を融着している。

## 【0028】

電極群は、例えば多孔性導電性基板からなる正極集電体4にガス拡散正極5が担持された構造を有する正極と、例えば多孔性導電性基板からなる負極集電体8に負極活物質層7が担持された構造を有する負極と、正極及び負極の間に介在するセパレータ6とから構成される。なお、電解質は、正極とセパレータと負極に保持されている。

## 【0029】

また、図3および図4ではバリア膜群により包接された電極群が図3では積み重ねた状態で、図4では捲回した状態で構成される。この時、接触するバリア群の間はスペーサー粒子12により空隙を保持している。

## 【0030】

正極集電体4および負極集電体8には、それぞれ正極端子11および負極端子10の一端が接続されており、正極端子11および負極端子10の他端は、それぞれ電池容器1外部へ延出されている。

## 【0031】

また、正極に形成される電池容器1面には、空気孔9が形成されており、空気孔9から供給された空気（空気中に含有される酸素）は微多孔層2'によって拡散し、バリア膜3によって酸素ガス成分が富化され、更に微多孔層2''を通してガス拡散正極5に供給される。

## 【0032】

さらに、電池容器 1 の外表面には、空気孔 9 を閉塞するシールテープが本図には記載していないが、電池未使用時には配置しておいてもよい。

#### 【0033】

次に、正極、負極、セパレータ、及びバリア膜群について詳しく説明する。

#### 【0034】

##### 1) 正極

正極は、正極集電体 4 と、この正極集電体 4 に担持されたガス拡散正極層 5 とから形成されている。

#### 【0035】

前記集電体 4 としては、酸素の拡散を速やかに行わせるために多孔質の導電性基板（メッシュ、パンチドメタル、エキスパンデイドメタル等）を用いることが好ましい。前記導電性基板の材質としては、例えば、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタンなどを挙げることができる。なお、前記集電体は、酸化を抑制するために表面に耐酸化性の金属または合金を被覆しても良い。

#### 【0036】

前記ガス拡散正極層 5 は、例えば、炭素質物と結着剤とを混合し、この混合物をフィルム状に圧延して製膜し、乾燥することで形成することができる。

#### 【0037】

あるいは、例えば炭素質物と結着剤とを溶媒中で混合し、これを集電体 4 に塗布し、乾燥・圧延して形成することができる。

#### 【0038】

また、本発明に係る炭素質物の表面にコバルトフタロシアニンなどの酸素発生過電圧を低下させる機能を有する微粒子を担持させ、酸素の還元反応の効率を高めることも可能である。

#### 【0039】

また、炭素質物にアセチレンブラックなどの高導電性炭素質物を添加し、正極層の導電性を高めることも可能である。

#### 【0040】

炭素質物を層状に形状維持するとともに、集電体に付着させるための結着剤と

しては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、エチレン-プロピレン-ブタジエンゴム (EPBR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) などを用いることができる。

#### 【0041】

前記炭素質物および前記結着剤の配合割合は、炭素質物 70～98 重量%、結着剤 2～30 重量%の範囲であることが好ましい。

#### 【0042】

##### 2) 負極

図 1 に示す負極は、負極集電体 8 に負極活物質層 7 を担持したものである。負極集電体 8 としては、正極集電体 3 のように多孔質構造の導電性基板に限らず、無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

#### 【0043】

集電体 8 表面に形成される負極活物質層 7 としては、例えば負極活物質と結着剤とからなる層を形成すればよい。例えば負極活物質と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で 1 回プレスもしくは 2～5 回多段階プレスすることにより作製することができる。

#### 【0044】

負極活物質としては、例えばリチウムイオンを吸蔵放出する材料を使用することができる。前記リチウムイオンを吸蔵放出する材料としては、例えば、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、リチウム金属、リチウム合金、リチウム複合酸化物、またはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物質のうち一つ以上からなり、従来よりリチウムイオン電池またはリチウム電池に使用されている材料がすべて使用可能である。

#### 【0045】

リチウムイオンを吸蔵放出できる前記炭素質物としては、例えば黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料、熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体などに 500～3000℃で熱処理を施すことにより得られる黒鉛質

材料または炭素質材料を挙げることができる。

【0046】

前記金属酸化物としては、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物などを挙げることができる。

【0047】

前記金属硫化物としては、例えば、スズ硫化物、チタン硫化物などを挙げることができる。

【0048】

前記金属窒化物としては、例えば、リチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物などを挙げることができる。

【0049】

前記リチウム合金としては、例えば、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金などを挙げることができる。

【0050】

前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、エチレンープロピレンーブタジエンゴム (EPBR)、スチレンーブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などを用いることができる。

【0051】

前記炭素質物および前記結着剤の配合割合は、炭素質物 80～98 重量%、結着剤 2～20 重量%の範囲であることが好ましい。

【0052】

また、負極活物資として、リチウムイオンやリチウム合金などの金属材料を使用すれば、これらの金属材料は単独でもシート形状に加工することが可能なため、結着剤を使用せずに負極活物質層を形成することができる。また、これらの金属材料で形成された負極活物質層は直接負極端子に接続することもできる。

【0053】

なお、本発明の非水電解液電池を一次電池として使用する際には、負極活物質としては、金属イオンの放出能のみ有していれば良い。

## 【0054】

## 3) セパレータ

セパレータに用いられる電解質として非水電解質層には液体系と固体電解質系と二通りの形状が採用可能である。

## 【0055】

まず液体系の場合、非水電解質には非水溶媒にリチウム塩を溶解することにより調製される液体状電解液を用いることができる。非水溶媒としてはリチウム二次電池の溶媒として公知の非水溶媒を用いることができる。例えば、プロピレンカーボネート（PC）やエチレンカーボネート（EC）、またはその両者の混合溶媒（第1溶媒と称す）と前記PCやECより低粘度でありかつドナー数が18以下である1種以上の非水溶媒（以下第2溶媒と称す）との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。

## 【0056】

第2溶媒としては、分子内に炭酸エステル結合あるいはエステル結合を含む鎖状カーボネートが好ましく、中でもジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、イソプロピオメチルカーボネート、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン（ $\gamma$ -BL）、酢酸エチル、酢酸メチルなどが挙げられる。これらの第2溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。特に、第2溶媒は沸点が90℃以上であることが好ましい。

## 【0057】

前記混合溶媒中の前記ECまたはPCの配合量は、体積比で10～80%であることが好ましい。より好ましいECまたはPCの配合量は体積比率で20～75%である。

## 【0058】

前記混合溶媒の具体的な例は、ECとPC、ECとDEC、ECとPCとDEC、ECと $\gamma$ -BL、ECと $\gamma$ -BLとDEC、ECとPCと $\gamma$ -BL、ECとPCと $\gamma$ -BLとDECの混合溶媒で、ECの体積比率は10～80%としたも

のが好ましい。より好ましい EC の体積比率は、25～65% の範囲である。

#### 【0059】

非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化硼酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ビストリフルオロメタンスルホニルアミドリチウム [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ] などのリチウム塩 (電解質) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0060】

電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.5 モル/l とすることが望ましい。

#### 【0061】

また、液体系の非水電解質層を用いる場合、前述したように、この非水電解質をセパレータに含浸・保持することで非水電解質層 6 を形成する。

#### 【0062】

セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、または PVdF を含む多孔質フィルムや、合成樹脂製不織布、あるいはガラス繊維製不織布などを用いることができる。

#### 【0063】

セパレータは、多孔度を 30～90% の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。多孔度を 30% 未満にすると、セパレータにおいて高い電解液保持性を得ることが困難になる恐れがある。一方、多孔度が 90% を越えると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがある。多孔度のより好ましい範囲は、35～60% である。

#### 【0064】

固体電解質系の非水電解質層を用いる場合は、リチウム塩を溶解した高分子材料を含むフィルムを高分子固体電解質として用いることができる。高分子材料としては、例えば、ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリビニリデンフルオライド (PVdF)、ポリアクリロニトリル (PAN) 等を挙げることができる。リチウム塩には前記と同様の、例えば、過塩素酸リチウム、六フッ化リン酸リチウ



ム、四フッ化硼酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ] 等を挙げるができる。

#### 【0065】

また、固体電解質層には、イオン導電性を向上させるために有機溶媒を添加することが好ましい。かかる有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL)、フッ素含有のカーボネート類、鎖状カーボネート類等を挙げるができる。前記有機溶媒は、これらを単独で用いてもよいが、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 4) バリア膜群

電池容器 1 には、空気孔 9 が設けられ、空気孔を設けたケース面と対向して空気の電池内部の拡散層とバリア膜の保護層を兼ねる疎水性の熱可塑性樹脂からなる微多孔膜 2' が設けられている。この微多孔膜 2' の内面に疎水性の熱可塑性樹脂からなるバリア膜 3 が設けられ、更にバリア膜の内面に同じく疎水性の熱可塑性樹脂からなる微多孔膜 2'' が、選択背酸素透過膜 3 の保護層及び電池内部でのガス拡散層として設けられている。熱融着によりこの外側の微多孔膜 2' とバリア膜 3 と内側の微多孔膜 2'' を接合する場合には同種の材質からなる熱可塑性樹脂か異種の熱可塑性樹脂であっても互いに相溶することが好ましい。また、互いに相溶しない熱可塑性樹脂からなる微多孔膜 2'、2'' とバリア膜を接合するために任意の接着剤を用いてもよい。

#### 【0066】

図 1 に示すこれら 3 層の膜 (バリア膜群) はその端部でラミネートフィルムからなる電池容器内面の融着層と熱融着により接着され、正極集電体 4 とガス拡散正極 5 とセパレータ 6 と負極活物質層 7 と負極集電体 8 とからなる電極群 (以下電極群と呼ぶ) と大気の直接的な接触を遮蔽している。

空気亜鉛電池のようなコイン型の金属容器を電池容器とする場合にはバリア膜群を端部でかしめて電池容器に接続してもよい。

#### 【0067】

また、図3および図4に示すようにバリア膜群と電池容器1を接着するのではなく、電池容器1の内部で電極群を包み込むように選択性透過膜群の端部を融着してもよい。

#### 【0068】

バリア膜は薄いほどガス透過量は大きくなるが、その機械的強度が低下するため保護層およびガス拡散層として機能する微多孔膜あるいは不織布などと積層したバリア膜群として用いてもよい。このとき電池の内側になる微多孔膜あるいは不織布2は電解質がその空隙部分を充填することにより、ガス拡散機能が低下するため、塗油処理など表面処理をすることも好適である。

#### 【0069】

また、前期バリア膜3は空気中の酸素を富化した状態で電池内部の電極群に供給することにより空気中の水分や窒素と負極活物質層7との副反応を防止する。このためにはバリア膜として酸素ガスのガス透過係数が窒素ガスのガス透過係数よりも2倍以上大きいことが望ましい。さらに好適には2.2倍以上であることが好ましい。

#### 【0070】

また、空気中の水分の電極群への浸透を阻止するためには疎水性が高いことが望ましい。バリア膜群に用いることが出来る疎水性の熱可塑性高分子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン類、ポリフッ化ビニリデン、3フッ化ビニル-フッ化ビニリデン共重合体などのフッ素系樹脂、ポリフェニレンスルフィドなどを用いることができる。これらの熱可塑性高分子材料は非水電解質材料に用いられる有機電解液への耐性を上げるために電子線照射などで部分的に架橋することも好適である。

また、有機電解液に接触する側に耐有機溶剤性が高い熱可塑性高分子材料を用いた多層膜を用いることも有効である。

#### 【0071】

前記バリア膜3の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。選択性透過膜の厚さが $1\mu\text{m}$ 未満の場合、機械的強度が劣るために気温の変化や取り扱いの際に選択性透過膜が断裂してしまう恐れがある。また、選択性透過膜

の厚さが $100\mu\text{m}$ を超えると、酸素の透過度が小さいために電池の出力を十分に取ることができない。また前記酸素透過膜の厚さは、 $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

#### 【0072】

以上、本発明の空気電池の一例として、非水電解質を用いる空気リチウム電池を挙げて説明したが、他の空気金属電池を作製する際には負極活物質としてナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、セシウムなどを、また、電解質としてナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、セシウムからなる金属塩を使用すればよい。更に、これらの空気金属電池は前述の負極活物質にこれらの金属を吸蔵・放出できる材料を使用することで、二次電池として用いることができる。

#### 【0073】

##### 【実施例】

##### (実施例1)

以下に実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

#### 【0074】

直径 $2\text{mm}$ の空気孔を正極対向面に5箇所開けたポリプロピレンを接着層とするアルミニウムラミネートフィルムを用意し、空気孔の外側面にシールテープを貼付して閉塞した。バリア膜として厚さ $10\mu\text{m}$ の表1に示すポリエチレンフィルムを厚さ $16\mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜で挟みバリア膜群とした。このバリア膜群の端部を熱融着処理によりアルミニウムラミネートフィルムの内面に図1に示すように融着した。

#### 【0075】

【表1】

	酸素透過係数 ( $\text{mol}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{Pa}$ )
ポリエチレン	$7.1\times 10^{-16}$
ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレン 三層膜	$6.4\times 10^{-16}$
ポリメチルペンテン	$4.9\times 10^{-15}$
ポリブタジエン	$1.0\times 10^{-14}$
ポリジメチルシロキサン	$1.4\times 10^{-13}$
ゴアテックス	$2.3\times 10^{-10}$

J I S K 7 1 2 6 に基づき測定

## 【0076】

ケッチェンブラック (EC600JD<sup>TM</sup>) 90重量%と、ポリテトラフルオロエチレン10重量%を乾式混合し、圧延することにより縦50mm横30mm、厚さ200 $\mu\text{m}$ のフィルム状のガス拡散正極層を得た。この正極層を正極集電体であるチタン製メッシュに圧着し、正極を作成した。さらに得られた正極の正極集電体が露出した部分に正極端子の一端を接続した。

## 【0077】

次に、負極端子の一端が接続され、金属リチウム箔をニッケル製メッシュに圧着した負極、ガラスフィルターからなるセパレータを準備した。

## 【0078】

負極、セパレータ、正極を順次積層し、この積層物を前期電池容器に収納した。なお、積層物は正極側が電池容器の空気孔に対向して配置されるように収納した。また、正極端子および負極端子の他端はラミネートフィルムの開口部から延出させた。

## 【0079】

エチレンカーボネート50体積%とプロピレンカーボネード50体積%を混合した電解液中に、1.0モル/lの割合で過塩素酸リチウムからなる電解質を溶解させることにより非水電解質を調製した。

前記電解質を前記セパレータ部分に注液した後（セパレータ中に含浸した後）、袋状ラミネートフィルムの開口部を熱融着処理して封口することで、非水電解質電池を作製した。この熱融着直後の電池電極群部の気圧は部分的に加熱されて密封されたために大気圧より僅かに低いものの、その気圧差は0.1 kPa未満であった。

## 【0080】

この電池を、露点を65℃以下に保った乾燥空気が入ったグローブボックス内、及び温度25度湿度30%の定温定湿槽、同じく温度25度湿度80%の条件で、ガス拡散正極1cm<sup>2</sup>当たり0.02mAのレートで連続放電し、グローブボックス内での放電容量を100%として定温定湿槽内で60日間放電した容量を除算して大気下での長期的な安定性を求めた。放電は2.0Vまでは定電流放電、2.0Vに達した後は定電圧放電で行った。尚、放電が60日間に達しない場合には、その理由を記し、その結果を表2にまとめた。

## 【0081】

【表2】

	容量維持率%			電池仕様	
	グローブ ボックス 内 60日後	25度 30% 60日後	25度 80% 60日後	電池容器 断面積 (cm <sup>2</sup> )	ガス拡散 正極面積 (cm <sup>2</sup> )
実施例1	100	92	80	16	15
実施例2	100	85	78	16	30
実施例3	100	75	60	16	60
実施例4	100	96	83	16	60
実施例5	100	80	65	16	30
比較例1	100	電池膨れ	電池膨れ	16	15
比較例2	20日で 作動不良	電池膨れ	電池膨れ	16	15

## 【0082】

実施例1の電池はグローブボックス内で60日で約420mA h放電した。この値は正極炭素重量当り容量で示すと約4000mA h/gと公知例の2倍程度の大容量を示した。また、定温定湿槽内で放電した電池もグローブボックス内と遜色ない性能を示した。また、各条件での放電時定常状態での電極部気圧は大気圧より1~3kPa低い値を示し、放電状態での電池の密着性は良好であった。

## (実施例2)

バリア膜として、厚さ12 $\mu$ mのポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレン3層フィルムを用い、空隙保持部材として厚さ100 $\mu$ mのポリプロピレン不織布を用いたこと以外は実施例1と同様の手法で空気電池を作成した。なお、電池構造は図2と同様な構造とした。電池作製直後の電極群部の気圧は部分的に加熱されて密封されたために大気圧より僅かに低いものの、その気圧差は0.1kPa未満であった。

## 【0083】

得られた電池の評価は実施例1と同様の手法により測定した。大気下での容量・安定性はグローブボックス内と比較してやや劣る程度で優れた安定性を示した。

## 【0084】

また、各条件での放電時定常状態での電極部気圧は大気圧より2~4kPa低い値を示し、放電状態での電池の密着性は良好であった。

## (実施例3)

バリア膜として、厚さ10 $\mu$ mのポリメチルペンテンフィルムを用いた以外は実施例1と同様の手法で空気電池を作成した。なお、電池構造は図3と同様な構造とした。電池作製直後の電極群部の気圧は部分的に加熱されて密封されたために大気圧より僅かに低いものの、その気圧差は0.1kPa未満であった。

## 【0085】

得られた電池の評価は実施例1と同様の手法により測定した。大気下での容量・安定性はグローブボックス内より劣るが優れた安定性を示した。また、各条件での放電時定常状態での電極部気圧は大気圧より0.5~1kPa

低い値を示し、放電状態での電池の密着性は良好であった。

(実施例 4)

実施例 1 と同一のバリア膜群を用い、実施例 1 と同様の手法で空気電池を作成した。なお、電池構造は図 4 と同様な構造とした。電池作製直後の電極群部の気圧は部分的に加熱されて密封されたために大気圧より僅かに低いものの、その気圧差は 0.1 kPa 未満であった。

【0086】

得られた電池の評価は実施例 1 と同様の手法により測定した。大気下での容量・安定性はグローブボックス内と同程度で優れた安定性を示した。また、各条件での放電時定常状態での電極部気圧は大気圧より 1～3 kPa 低い値を示し、放電状態での電池の密着性は良好であった。

(実施例 5)

バリア膜として、厚さ 50  $\mu\text{m}$  のポリブタジエンフィルムを用い、空隙保持部材として厚さ 100  $\mu\text{m}$  のポリプロピレン不織布を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手法で空気電池を作成した。なお、電池構造は図 2 と同様な構造とした。電池作製直後の電極群部の気圧は部分的に加熱されて密封されたために大気圧より僅かに低いものの、その気圧差は 0.1 kPa 未満であった。

【0087】

得られた電池の評価は実施例 1 と同様の手法により測定した。大気下での容量・安定性はグローブボックス内と比較してやや劣る程度で優れた安定性を示した。

【0088】

また、各条件での放電時定常状態での電極部気圧は大気圧より 1～2 kPa 低い値を示し、放電状態での電池の密着性は良好であった。

(比較例 1)

バリア膜に厚さ 50  $\mu\text{m}$  のポリジメチルシロキサンを用いたこと以外は実施例 1 と同様の手法で、空気電池を作製した。なお、電池構造は図 1 と同様な構造とした。

【0089】

電池作製直後の電極群部の気圧は部分的に加熱されて密封されたために大気圧より僅かに低いものの、その気圧差は0.1 kPa未満であった。

#### 【0090】

得られた電池の評価は実施例1と同様の手法により測定した。大気下での容量・安定性はグローブボックス内と比較して非常に劣り、水分の透過による電池の膨れが発生し、60日間の放電は不可能であった。

また、各条件での放電時定常状態での電極部気圧は放電初期は大気圧より0.1 kPa未満と殆ど差がなく、水分の透過で電池電圧が低下すると共に大気圧よりも気圧が高くなり、放電状態での電池の密着性は不良であった。

(比較例2)

バリア膜の変りに厚さ50  $\mu$ mのテフロン(R)製多孔膜(商品名:ゴアテックス)を用いたこと以外は実施例1と同様の手法で、空気電池を作製した。なお、電池構造は図1と同様な構造とした。電池作製直後の電極群部の気圧は多孔膜を通じて空気の移動が可能なため大気圧と同じであった。

#### 【0091】

得られた電池の評価は実施例1と同様の手法により測定した。安定性は他の実施例や比較例と比較しても非常に劣り、グローブボックス内でも電解液が乾固して20日後には作動不良となった。また、定温定湿槽内では比較例1よりも速く水分の透過による電池の膨れが発生し、60日間の放電は不可能であった。

また、各条件での放電時定常状態での電極部気圧は大気圧と差がなく、放電状態での電池の密着性は不良であった。

#### 【0092】

表2に示すように、バリア膜を配置した非水電解質二次電池は、正極と負極からなる電極群の密着性が良いことに起因する優れた容量と放電安定性を示すことがわかる。

#### 【0093】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、電極群の密着に優れ、電池容量が大きく、大気下で長期間の使用特性に優れた空気電池を提供することが可能となる。



## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係わる空気電池の一例の構造を示す斜視図及び断面図。

【図 2】 本発明に係わる空気電池の一例の構造を示す斜視図及び断面図。

【図 3】 本発明に係わる空気電池の一例の構造を示す斜視図及び断面図。

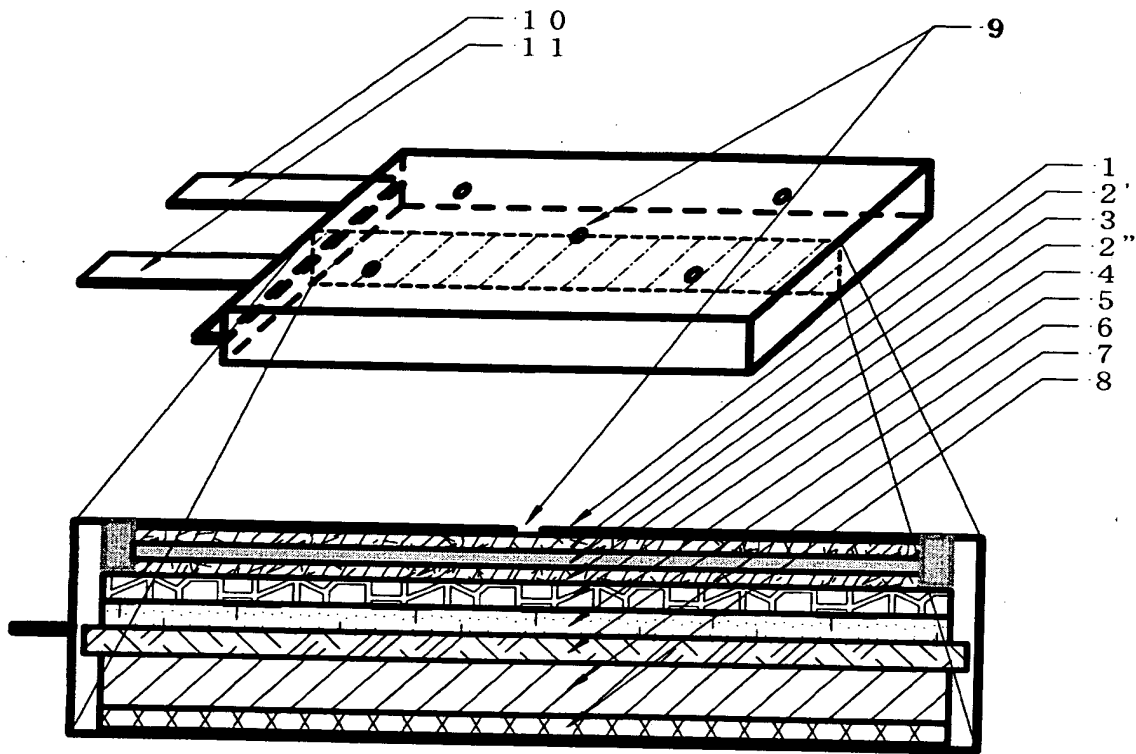
【図 4】 本発明に係わる空気電池の一例の構造を示す斜視図及び断面図。

## 【符号の説明】

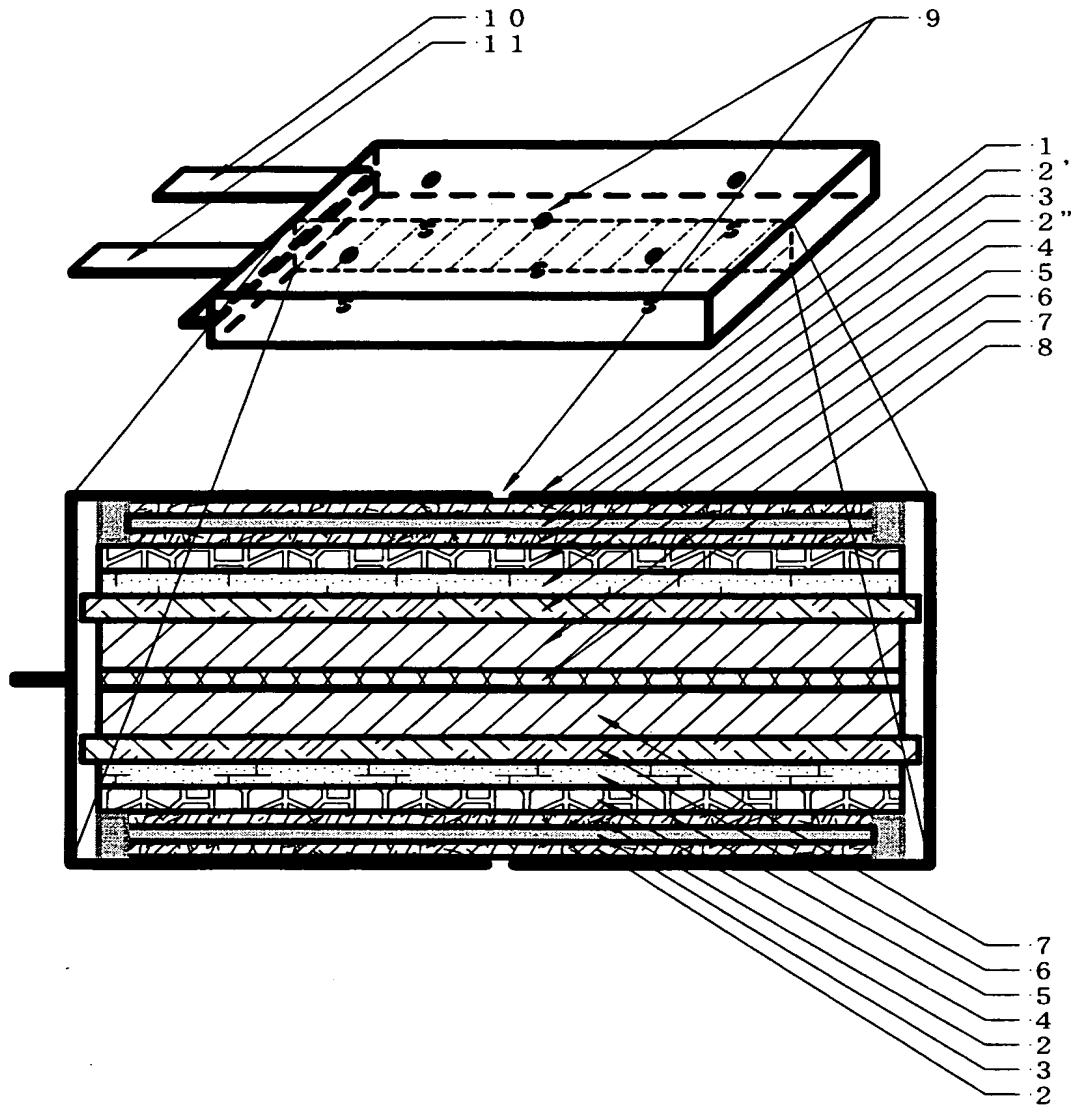
1. 電池容器
- 2'. 微多孔膜或いは不織布（電池容器側）
- 2". 微多孔膜或いは不織布（電極群側）
3. 無孔性のバリア膜
4. 正極集電体
5. ガス拡散正極
6. セパレータ（電解質層）
7. 負極活物質層
8. 負極集電体
9. 空気孔
10. 負極端子
11. 正極端子
12. スペース粒子

【書類名】 図面

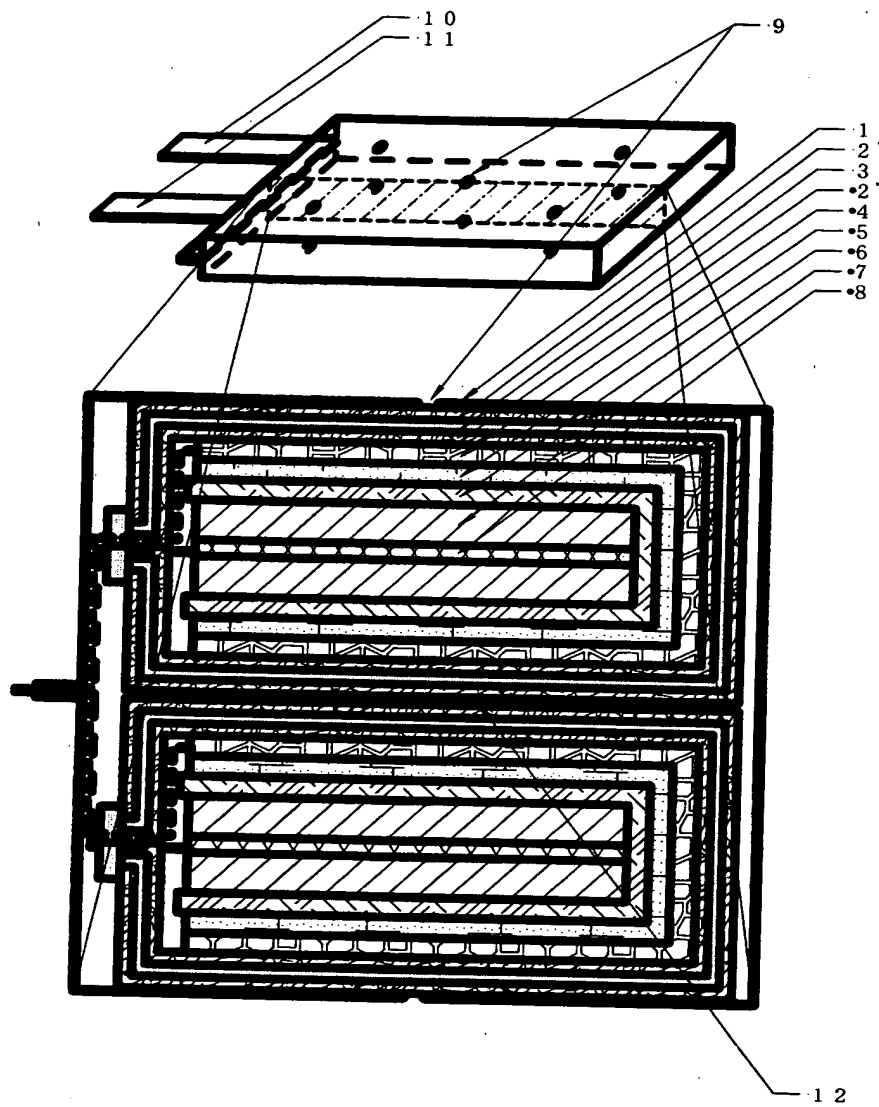
【図 1】



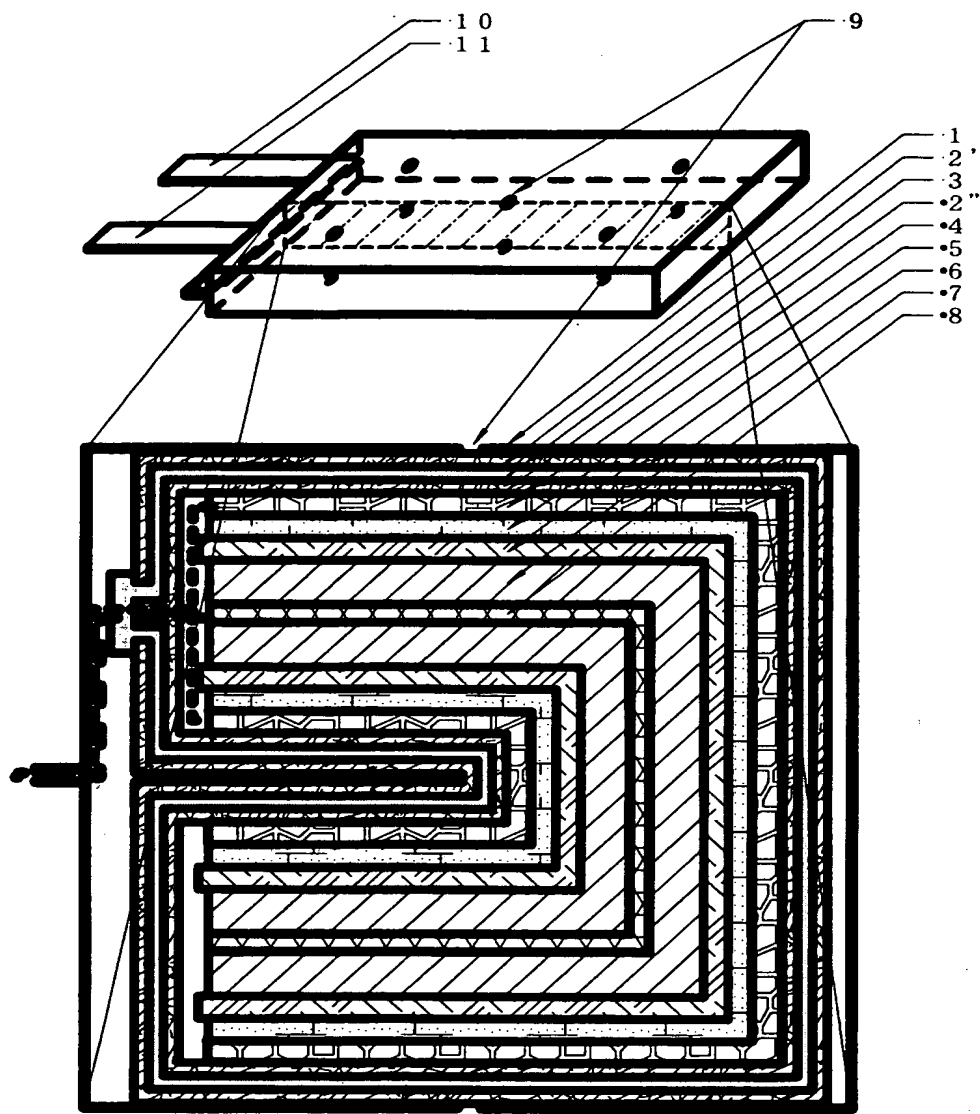
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大気中での長期使用特性に優れ高容量の非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】

酸素を活性物質とする炭素物質からなるガス拡散正極と、セパレータと、アルカリ金属、アルカリ土類金属のイオンを放出する炭素物質又は金属化合物から選ばれる材料を主とする負極とからなる電極群と有する電池容器を備えた空気電池において、前記電極群と空気取り入れ孔との間に酸素透過係数が  $1 \times 10^{-14} \text{mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$  より小さい無孔性高分子膜からなるバリア膜を設け、このバリア膜の両面に多孔性フィルム等の空隙保持部材を設置したことを特徴とする。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-089697
受付番号	50300511530
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 3月31日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-089697

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日 2001年 7月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2003年 5月 9日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
氏 名 株式会社東芝